

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 60051502
PUBLICATION DATE : 23-03-85

APPLICATION DATE : 31-08-83
APPLICATION NUMBER : 58157714

APPLICANT : TOSHIBA CORP;

INVENTOR : SUZUKI NOBUKAZU;

INT.CL. : B01D 13/00 B01D 53/22 H01M 12/06

TITLE : GAS PERMSELECTIVE COMPOSITE MEMBRANE

ABSTRACT : PURPOSE: To provide a gas permselective composite membrane excellent in permselectivity of oxygen gas, obtained by coating at least the single surface of a hydrophilic porous membrane with a thin layer comprising a mixture of fine metal oxide particles and a specific water soluble high-molecular compound.

CONSTITUTION: At least the single surface of a hydrophilic porous membrane with a pore size of $1\mu\text{m}$ or less or a porous membrane, to which hydrophilic treatment is preliminarily applied by coating or containing alcohol, is coated with a solution mixture consisting of an aqueous solution of a water soluble high-molecular compound such as polyvinyl alcohol or carboxy methyl cellulose and a suspension of hydrated or hydratable metal oxide such as SnO_2 , ZnO , Al_2O_3 , MgO or CaO , metal oxide having oxygen absorbing capacity such as Cu_2O , MnO or NiO or metal oxide having a rutile crystal structure such as TiO_2 or VO_2 in a thickness of $10\text{nm}\sim 10\mu\text{m}$. By this method, a composite membrane suitable for an air electrode excellent in permselectivity of oxygen gas and enabled in heavy load discharge over a long period of time is obtained.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭60-51502

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)3月23日

B 01 D 13/00

B-6949-4D

53/22

Z-7917-4D

H 01 M 12/06

7268-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ガス選択透過性複合膜

⑯ 特 願 昭58-157714

⑰ 出 願 昭58(1983)8月31日

⑱ 発 明 者 鶴 田 慎 司 川崎市幸区小向東芝町1 東京芝浦電気株式会社総合研究
所内

⑲ 発 明 者 鈴 木 信 和 川崎市幸区小向東芝町1 東京芝浦電気株式会社総合研究
所内

⑳ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 川崎市幸区堀川町72番地

㉑ 代 理 人 弁 理 士 則 近 憲 佑 外 1 名

明 細 書

1. 発明の名称

ガス選択透過性複合膜

2. 特許請求の範囲

多孔性膜の少くとも一方の面が金属酸化物微粒子と水溶性高分子化合物との混合体薄層で被覆されていることを特徴とするガス選択透過性複合膜。

3. 発明の詳細な説明

(発明の技術分野)

本発明は、水素/酸素燃料電池、金属/空気電池、酸素センサ用の空気電極を製造する際に用いて有効なガス選択透過性複合膜に関し、更に詳しくは、薄くても長時間に亘り重負荷放電が可能で保存性能にも優れた空気電極用の酸素ガス選択透過性複合膜に関する。

(発明の技術的背景とその問題点)

従来から、各種の燃料電池、空気/亜鉛電池をはじめとする空気金属電池やガルバニ型の酸素センサなどの空気電極には、ガス拡散電極が用いられてきている。このガス拡散電極としては、初期

には均一孔径分布を有する厚型の多孔質電極が用いられてきたが、最近では、酸素ガスに対する電気化学的還元能(酸素をイオン化する)を有しかつ集電体機能も併有する多孔質の電極本体と、該電極本体のガス側表面に一体的に添着される薄膜状の親水性層とから成る2層構造の電極が多用されている。

この場合、電極本体は主として、酸素ガス還元過電圧の低いニッケルタンタム酸、パラジウム・コバルトで被覆された炭化タンタム酸；ニッケル；銀；白金；パラジウムなどを活性炭粉末のような導電性粉末に担持せしめて成る粉末にポリテトラフロロエチレンのような結着剤を添加した後、これを金属多孔質体、カーボン多孔質体、カーボン繊維の不織布などと一体化したものが用いられている。

また、電極本体のガス側表面に添着される親水性層としては主にポリテトラフロロエチレン、テトラフロロエチレン・ヘキサフロロプロピレン共重合体、エチレン・テトラフロロエチレン共重合

体などのフッ素樹脂、又はポリプロピレンなどの樹脂から構成される薄膜であつて、例えば、粒径 $0.2 \sim 40 \mu\text{m}$ のこれら樹脂粉末の凝結体；これら樹脂の繊維を加熱処理して不融布化した布状のもの；同じく繊維布状のもの；これら樹脂の粉末の一部をフッ化炭素で置きかえたもの；これら樹脂粉末を増孔剤・潤滑剤などと共にロール加圧してから加熱処理したフィルム状のもの、もしくはロール加圧後加熱処理をしないフィルム状のもの；などの微細孔を分布する多孔性の薄膜である。

しかしながら、上記した従来構造の空気電極において、電極本体のガス滲透面に添着されている撥水性層は、電解液に対しては不透過性であるが空気又は空気中の有害ガスに対しては不透過性ではない。

そのため、例えば空気中の炭酸ガスが撥水性層を通過して電極本体内に侵入して活性層に吸着した場合、その部位の酸素ガスに対する電気化学的還元能が低下して重負荷放電が阻害される。また電解液がアルカリ電解液の場合には、電解液の浸

透、濃度の低下又は塩類が電極のときには炭酸ガス等の不動態化などの現象を引き起こす。更には活性層（電極本体の多孔質部分）で、炭酸塩を生成して孔を閉塞し、電気化学的還元が行なわれる領域を減少させるので重負荷放電が阻害される。

このようなことは、製造した電池を長時間保存しておく場合又は、長時間使用する場合電池の性能が設計規準から低下するという事態を招く。

このため、空気電極の撥水性層のガス（空気）に更にアルカリ土類金属の水酸化物のような炭酸ガス吸収剤の層を設けた構造の電池が提案されている。これは、上記したような不都合な事象をある程度防止することはできるが、ある時間経過後、これら吸収剤が飽和状態に達しその吸収能力を喪失すれば、その効果も消滅するのでなら本質的な解決策ではあり得ない。

（発明の目的）

本発明は、酸素ガスの選択透過性に優れ、したがって、空気電極に適用した場合、酸素ガスを選択的に透過して空気中の炭酸ガス等の有害ガスを

電極本体内に侵入させることがなく、それゆえ長期に亘る重負荷放電が可能で保存性能にも優れた空気電極の製造に好的なガス選択透過性複合膜の提供を目的とする。

〔発明の概要〕

本発明の複合膜は、多孔性膜の少くとも一方の面が金属酸化物微粒子と水溶性高分子化合物との混合体層で被覆されていることを特徴とするものである。

本発明の複合膜において、多孔性膜は親水性膜であるか、あるいは、あらかじめアルコール等の溶剤又は含湿によつて親水化処理を施した膜であることが望ましいが、使用する水溶性高分子化合物との親和力が強いものであれば親水性膜の使用も可能である。また、空気電極に使用する場合に、電極本体に添着することを考慮すれば可視性に富むものであることが望ましい。

なお、その孔徑には特に制限はないが、ピンホールのない複合膜を得るためには多孔膜の孔徑が大きくなる程厚い被覆層を必要とし、作業性が悪

くなるため、 $1 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

また、該多孔性膜は、上記した微細孔が均一に分布するものが好ましく、その微細孔のうち貫通孔の容積が膜容積に対し $0.1 \sim 90$ ％の範囲にあるものが好適である。

一方、多孔性膜表面に形成する被覆層の成分組成としては、ポリビニルアルコール（PVA）やカルボキシメチルセルロース（CMC）などの水溶性高分子化合物と金属酸化物微粒子との混合体であればその混合比は特に限定しないが、金属酸化物の混合比が増す程気体透過性が良くなるので、複合膜の用途、多孔性膜の孔徑および穿孔率等を考慮した上で該混合比を決定すべきである。

使用する水溶性高分子化合物としては、上述のPVA等のポリアルコール；CMC等のポリ（セルロースエステル）を始め、ポリアクリルアミド等のポリアミド；ポリアクリル酸等のポリカルボン酸やその塩；ポリ（エチレンオキシド）等のポリエーテル；でんぷん等の天然高分子化合物；などを挙げることができる。

また、使用する金属酸化物の種類としては、第1の群として、例えば二酸化錫(SnO_2)、酸化亜鉛(ZnO)、三酸化二アルミニウム(Al_2O_3)、酸化マグネシウム(MgO)、酸化カルシウム(CaO)、酸化ストロンチウム(SrO)、酸化バリウム(BaO)、二酸化チタン(TiO_2)、二酸化ケイ素(SiO_2)等の含水又は水和性の酸化物；

第2の群として、

例えば二酸化錫(SnO_2)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化銅一価(Cu_2O)、酸化マンガン(MnO)、酸化ニッケル(NiO)、四酸化三コバルト(Co_3O_4)等の酸素吸着能を有する酸化物；

第3の群として、

例えば二酸化錫(SnO_2)、二酸化チタン(TiO_2)、二酸化バナジウム(VO_2)、二酸化モリブデン(MoO_3)、二酸化タングステン(WO_3)、二酸化ルビジウム(RuO_2)、二酸化ニオブ(NbO_2)、二酸化クロム(CrO_2)、α-二酸化レニウム(α- ReO_2)、二酸化オスミウム(OsO_2)、二酸化ロジウム(RhO_2)、二酸化イリジウム(IrO_2)、二酸化白金(PtO_2)等

のルチル型結晶構造を有する酸化物；等を挙げる

ことができる。

上記したような金属酸化物の微粉末の水性懸濁液、好ましくはゾル状コロイド液と、水溶性高分子の粉末もしくは水溶液とを混合して調製した溶液によつて前述した多孔性膜表面を直接被覆したのち溶媒を乾燥除去することにより本発明の複合膜を作成することができる。

被覆の方法としては、塗布法、スプレー法、ディップ法等を適用することができる。このとき、被覆の厚みは10nm~10μmであることが好ましく、該厚みが10nm未満の場合には、形成された被覆にピンホールが多発するようになりその有害ガスに対する侵入防止効果が低減すると同時に、被覆の機械的強度が低下して破損し易くなる。また、逆に10μmを超えると酸素ガスの透過量が減少するので、空気電極に適用した場合に逆極の近負荷放電特性を低下せしめる。

〔発明の実施例〕

以下、本発明の複合膜の製法を実施例に基いて説明する。

実施例1

粒子径10×100nmの酸化アルミニウム粒子を主成分とするゾル液(商品名：アルミナゾル200；日産化学工業(株)製)に蒸留水を加え Al_2O_3 10重量%とし、これに同量の10重量% PVA水溶液を加えたのち、全液を2.5倍に稀釈し、 Al_2O_3 2%、PVA2%を含有する膜布試薬を作成した。

この試薬を、平均孔径0.025μm、空孔率70%のセルロース混合エステル多孔膜(商品名：ミリポアVS；ミリポアコーポレーション製)の片面に15μg/cm²の割合で塗布した。

これを常態常圧下に静置すると1~2日で被覆が形成され、複合膜が作成できた。

この複合膜の酸素および二酸化炭素透過速度(J_{O_2} および J_{CO_2} ；ml/min・cm²・cmHg)をガスクロマトグラフを検出手法とする等圧法で測定し、両者の比(ガス透過比： $\text{J}_{\text{O}_2}/\text{J}_{\text{CO}_2}$)を算出した。

その結果、該複合膜は二酸化炭素に比べ酸素を1.4倍良好に透過させることが判明した。

実施例2

塗布試薬として粒子径10~20nmの酸化珪素ゾル(商品名：スノーテックスθ；日産化学工業(株)製)をもとに SiO_2 20重量%、CMC5重量%を含有する液を作成して用いた他は実施例1と同様にしてガス透過比1.3の複合膜が作成できた。

実施例3

多孔性膜として孔径0.2×0.02μm、空孔率38%のポリプロピレン膜(商品名：ジュラガード2400；ポリプラスチックス(株)製)を用いた他は実施例1と同様にしてガス透過比1.3の複合膜が作成できた。この複合膜は実施例1で用いた多孔膜より空孔率の小さな多孔膜を用いて作成したにも関わらず、実施例1の複合膜より約10倍大きなガス透過速度を示したが、これは多孔膜の平均孔径の違いによるところが大きいと考えられる。

以上の結果を次表に示す。

表

	J_{O_2} ($mg/min \cdot cm^2 \cdot cmHg$)	J_{CO_2} ($mg/min \cdot cm^2 \cdot cmHg$)	J_{O_2}/J_{CO_2}
実施例 1	4.5×10^{-2}	3.2×10^{-2}	1.4
" 2	2.5×10^{-2}	1.9×10^{-2}	1.3
" 3	3.9×10^{-2}	3.1×10^{-2}	1.3

〔 発 明 の 効 果 〕

以上の説明で明らかなように、本発明の複合膜は二酸化炭素に比べ高い酸素透過性を示し、これを電極本体と組合わせて成る空気電極は長時間に亘り重負荷放電が可能になるとともに、その保存性能も向上する。

しかも、該複合膜の作成にあたっては何ら特殊な装束、装置を必要とせず、常温常圧下で作成できるので、工業的には低コスト、少作業で大量かつ迅速な製膜が可能で極めて有用である。